

(4) 103 18566.6-57



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 00 132 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 J 3/28
C 08 J 5/22
C 08 J 3/24
F 15 B 21/00
F 15 B 1/10

⑯ Aktenzeichen: 100 00 132.7
⑯ Anmeldetag: 4. 1. 2000
⑯ Offenlegungstag: 12. 7. 2001

⑯ Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑯ Vertreter:
Rösler, U., Dipl.-Phys.Univ., Pat.-Anw., 81241
München

⑯ Erfinder:
Katzenberg, Frank, Dr., 66583 Spiesen-Elversberg,
DE

⑯ Entgegenhaltungen:
DE 20 50 567
US 52 02 025

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Erfahren zur Oberflächenbehandlung von Elastomeren
⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Werkstückes aus einem elastomeren Werkstoff mit einem, auf die Oberfläche des Werkstückes einwirkenden Energiestrom.
Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass der Energiestrom auf das Werkstück einwirkt, während das Werkstück gedehnt wird.

DE 100 00 132 A 1

DE 100 00 132 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Werkstückes aus einem elastomeren Werkstoff mit einem, auf die Oberfläche des Werkstückes einwirkenden Energiestrom.

Stand der Technik

Elastomere Werkstoffe bestehen aus Makromolekülen, die regelrecht miteinander verknüpft und an nur wenigen Stellen miteinander vernetzt bzw. verbunden sind. Aus diesem Grunde sind derartige Werkstoffe außergewöhnlich elastisch. So ist es möglich Elastomere um ein Vielfaches ihrer Ausgangslänge reversibel auseinanderzuziehen. Dieses Gummiverhalten ändert sich auch nicht bei Erwärmung bis zu einem gewissen Grade.

Derartige Werkstoffe werden aufgrund ihres eigentümlich elastischen Verhaltens in einer Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt. So finden Elastomere als membranartig ausgeformte Werkstücke Einsatz in Systemen, beispielsweise Hydrauliksystemen, in denen sie als kraft- bzw. druckübertragende Einheiten dienen, die zugleich eine Trennfunktion inne haben, bspw. die Trennung zwischen einem flüssigen und einem gasförmigen Arbeitsmedium.

Ein bekanntes Einsatzgebiet sind sogenannte Druckspeicher von hydraulischen Anlagen, in denen die Elastomer-membran starken Dehnungen unterworfen ist, die durch die unterschiedlichen Druckverhältnisse in den, von der Membran abgetrennten Druckspeicherbereichen, in denen einerseits Gas und andererseits Hydrauliköl vorgesehen sind, herrühren. Die Trennmembran sollte darüber hinaus möglichst gasdicht sein, sodass ein Gasdruckverlust auf der Gasseite des Druckspeichers möglichst auszuschließen ist. Um eine, über die Lebensdauer derartiger Druckspeicher andauernde Wartungsfreiheit zu erreichen, sollte gewährleistet sein, dass das Gas nicht durch die Membrane in das Hydraulik-Öl diffundiert und somit der Druckspeicher an Wirkung einbüßt.

Herkömmliche Elastomermembrane sind jedoch nur unzureichend gasdicht, sodass Wege zu finden sind, die die Gaspermeation durch Elastomermembranen hindurch reduzieren oder gänzlich unterbinden.

Es ist bekannt, dass die Permeation von Gasen durch Polymere hindurch reduziert werden kann, indem der Vernetzungsgrad der Makromoleküle beispielsweise durch Elektronen- oder Ionenbestrahlung erhöht und zugleich das freie Volumen innerhalb des Polymernetzwerkes reduziert werden kann.

Für den Einsatz der Elastomere in Anwendungen, die eine gewisse Dehnbarkeit des Elastomers verlangen, wie z. B. in den vorstehend genannten Druckspeichern, erweist sich der durch den höheren Vernetzungsgrad auch höhere Elastizitätsmodul in der dünnen oberflächenbehandelten Schicht des Elastomers jedoch als problematisch. Bei Dehnung der Membran resultiert aufgrund des höheren Elastizitätsmoduls eine deutlich höhere Spannung in der behandelten Oberflächenschicht als im darunterliegenden Material. Dies führt zum Einreißen dieser hochvernetzten Schicht und macht diese bezüglich der gewünschten Permeationsverringerung nahezu wirkungslos.

Bis dato sind noch keine befriedigenden Lösungen bezüglich der Verringerung bzw. Unterbindung der Permeation von Gasen durch Elastomer-Membranen hindurch gefunden worden. Vielmehr beugt man sich der Notwendigkeit den Gasdruck der Membranspeicher in bestimmten Zeitintervall-

len zu kontrollieren und gegebenenfalls nachzuregeln. Besonders im Bereich des Automobilbaus stellt ein über die gesamte Lebensdauer anhaltender konstanter Gasdruck das Hauptkriterium für den Einsatz von Membranspeichern dar.

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Werkstückes aus einem elastomeren 10 Werkstoff mit einem, auf die Oberfläche des Werkstückes einwirkenden Energiestrom, derart weiterzubilden, dass ein Elastomerwerkstück erhalten wird bei dem die Gas-Permeation stark verringert, bzw. nahezu vollständig unterbunden ist. Besonders im Falle mechanisch hoch beanspruchter elastomerer Bauteile, wie es bei Speichermembranen der Fall 15 ist, sollte eine deutliche Erniedrigung der Permeation erreicht werden.

Die Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe ist im Anspruch 1 angegeben. Weitere, die Erfindung 20 weiterbildende Merkmale sind Gegenstand der Unteransprüche sowie der gesamten Beschreibung unter Einbeziehung der Zeichnung zu entnehmen. Ferner sind Ansprüche auf eine vorteilhafte Verwendung des Verfahrens sowie auf ein Elastomerwerkstück selbst gerichtet.

25 Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Werkstückes aus einem elastomeren Werkstoff mit einem, auf die Oberfläche des Werkstückes einwirkenden Energiestrom, derart weitergebildet, dass der Energiestrom auf das Werkstück einwirkt, während das Werkstück sich im gedehnten Zustand befindet.

Die Erfindung setzt an dem Problem an, das sich ergibt, wenn man ein, aus einem elastomeren Werkstoff gefertigtes Werkstück, vorzugsweise in Gestalt einer Membran, mit einem Energiestrom, vorzugsweise einem Ionenstrahl an seiner Oberfläche beaufschlagt. Wie bereits aus den Beiträgen von A. A. Miller, "Polysiloxanes" in "The Radiation Chemistry of Macromolecules" Volume 2, S. 179, Editor: M. Dole, Academic Press 1973 sowie G. G. A. Böhni, "The Radiation Chemistry of Elastomers" in "The Radiation Chemistry of Macromolecules" Volume 2, S. 196, Editor: M. Dole, Academic Press 1973, hervorgeht ist es bekannt, dass durch die Wechselwirkung von Ionen mit einer Elastomeroberfläche der Vernetzungsgrad in einer dünnen Oberflächenschicht erhöht werden kann, wobei das freie Volumen des polymeren 35 Netzwerkes zugleich verringert wird. Mit der Erhöhung des Vernetzungsgrades erhöht sich jedoch auch das Elastizitätsmodul, wodurch bei Dehnung der Membran in der dünnen, stärker vernetzten Oberflächenschicht höhere mechanische Spannungen resultieren, als es im übrigen Elastomer der Fall ist. Demzufolge treten Spannungsrisse an der Oberfläche des elastomeren Werkstückes auf, durch die wiederum die Gaspermeation erhöht würde.

Die Erfindung vermag eben diese Permeationserhöhung durch Rissbildung dadurch zu verhindern, dass das elastomere Werkstück in einem gedehnten Zustand mit einem Energiestrom beaufschlagt wird, der zur Erhöhung des Vernetzungsgrades zumindest in der Oberflächenschicht des Werkstückes beiträgt. Vorzugsweise setzt man das elastomere Werkstück in seinem gedehnten Zustand einem Oberflächenplasma aus, so dass es mit energierichen Ionen an seiner Oberfläche beaufschlagt wird. Auch sind Energieströme anderer Natur, wie beispielsweise hochenergetische elektromagnetische Strahlung, für die vorbezeichnete Oberflächenschichtbehandlung denkbar. Während der Oberflächenbehandlung sollte das elastomere Werkstück möglichst maximal gedehnt werden, vorzugsweise in gleicher Weise in der es auch während seinem späteren technischen Einsatz maximal gedehnt wird.

40

60

65

Der in Form einer Plasmabehandlung auf das Werkstück einwirkende Energiestrom bewirkt neben der bereits genannten Erhöhung des Vernetzungsgrades auch eine vollständige Entspannung der dünnen Oberflächenschicht des Werkstückes. Der Grund hierfür ist, dass bei der Bestrahlung von Polymeren in der Regel zwei Prozesse ablaufen, eine sogenannte Kettenbspaltung und eine sogenannte Kettenvernetzung. Beide Prozesse laufen zeitgleich ab und stehen in dynamischem Gleichgewicht zueinander. Durch Kettenbspaltung können sich die Makromoleküle des Elastomers entspannen. Die verbleibenden Radikale können anschließend in einem Zustand geringerer, freier Enthalpie rekombinieren. Die stark verringerte Permeation des Elastomers beruht auf zwei Effekten. Zunächst führt bei gummielastischen Polymeren ein erhöhter Vernetzungsgrad zur Erniedrigung der Permeation. Zusätzlich Permeations-verringern wirken sich die beim Entspannen in der dünnen plasmabehandelten Oberflächenschicht resultierenden Druckspannungen aus, zumal unter Druck sich das freie Volumen des polymeren Netzwerkes reduziert und die Beweglichkeit der einzelnen Molekülketten abnimmt. Auch kann die vorstehend beschriebene Mikrorissbildung weitgehend ausgeschlossen werden, die zu einer vermeintlichen Erhöhung der Permeation führen würde.

Mit Hilfe des erfundengemäßen Verfahrens ist es möglich, mechanisch hoch beanspruchte Elastomerbauteile in einem kostengünstigen Oberflächenbehandlungsverfahren derart zu vergüten, so dass sie über eine sehr geringe Gaspermeation verfügen. Auf diese Weise können Membranspeicher realisiert werden, die eine wartungsfreie lange Lebenszeit gewährleisten.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung exemplarisch beschrieben. Es zeigt:

Fig. 1 Schematisierte Querschnitt durch eine gedehnte Elastomer-Membran während der Oberflächenbehandlung

Wege zur Ausführung der Erfindung, gewerbliche Verwendbarkeit

Die Elastomer-Membran wird zur Plasminbehandlung auf die maximale im späteren Betrieb auftretende Dehnung gedehnt. Das Dehnen kann bei planaren Membranen durch Einspannen und mechanischer Auslenkung und bei Blasenmembranen durch Befüllen der Membran mit einem bestimmten Gas-Partialdruck geschehen. Die Oberflächenbehandlung der Membran kann beispielsweise mit Argon- oder Stickstoff-Ionen durchgeführt werden. Auch andere Ionen sind prinzipiell denkbar.

In Fig. 1 ist der Querschnitt einer gedehnten Membran 1 dargestellt, die vorzugsweise aus Fluorkautschuk (FPM) oder Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) gefertigt ist. Die Elastomer-Membran 1 weist typischerweise eine Dicke von 2 bis 3 mm und einen Durchmesser von etwa 60 mm auf. Die Membran 1 ist mittels Befestigungsschellen 3 fest an einem Gehäuse 2 befestigt, in dem mittels Stickstoffzufuhr ein Innendruck P_1 von ca. 5 bar hergestellt wird. Durch den großen Innendruck P_1 , verglichen zu dem normalen Außendruck P_0 , wölbt sich die Elastomer-Membran 1 nach außen, wodurch sie den in der Fig. 1 dargestellten, gedehnten Zustand annimmt. In diesem gedehnten Zustand wird die Elastomer-Oberfläche der Membran 1 einem Argon-Plasma mit einer Leistung von ca. 0,4 W/cm² und einer Bestrahlungsdauer von etwa 1 Minute ausgesetzt.

Während der Oberflächenbehandlung ereignen sich die vorstehend beschriebenen Prozesse innerhalb der oberflächennahen Schicht der Elastomer-Membran 1, wodurch ihre Gaspermeationseigenschaft erheblich reduziert wird. Das erfundengemäße Verfahren stellt eine kostengünstige Möglichkeit zur Herstellung von Elastomer-Werkstücken dar, die starken mechanischen Beanspruchungen widerstehen und zugleich eine hohe Gasfestigkeit garantieren.

10

Bezugszeichenliste

- 1 Elastomer-Membran
- 2 Gehäuse
- 3 Befestigungsschelle

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Werkstückes aus einem elastomeren Werkstoff mit einem, auf die Oberfläche des Werkstückes einwirkenden Energiestrom, dadurch gekennzeichnet, dass der Energiestrom auf das Werkstück einwirkt, während das Werkstück gedehnt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück als flächige Membran ausgebildet ist, die wenigstens auf einer ihrer beiden Membranseiten mit dem Energiestrom beaufschlagt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Energiestrom ein Ionenstrahl oder elektromagnetische Strahlung ist, der bzw. die auf die Oberfläche des gedehnten Werkstückes gerichtet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Energiestrom mit Hilfe eines Plasmas erzeugt wird, in dem Ionen gebildet werden, die z. T. auf die Oberfläche des gedehnten Werkstückes auftreffen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück über ein Formteil gelegt und über dessen Außenkontur gedehnt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück wenigstens einseitig einen Hohlraum abschließt, in dem ein Überdruck erzeugt wird, durch den das Werkstück gedehnt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als elastomerer Werkstoff Fluorkautschuk (FPM) oder Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) verwendet wird.
8. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur gezielten Erhöhung des Vernetzungsgrades von Makromolekülen innerhalb des Werkstückes zumindest innerhalb eines oberflächennahen Schichtbereiches des Werkstückes.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhöhung des Vernetzungsgrades zur gezielten Verringerung der Permeation von Gasen durch den elastomeren Werkstoff führt.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück als dehnbares Elastomer in Druckspeichern oder Hydrauliksystemen einsetzbar ist.
11. Werkstück aus einem elastomeren Werkstoff mit einer oberflächennahen Schicht, in der Makromoleküle einen höheren Vernetzungsgrad aufweisen und in der höhere Druckspannungen vorherrschen als in, weiter von der Oberfläche des Werkstückes entfernt gelegenen Schichtbereichen.

12. Werkstück nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück als Membran ausgebildet ist.

13. Werkstück nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckspannungen in der oberflächennahen Schicht eine Reduzierung des freien Volumens des elastomeren Netzwerkes innerhalb des elastomeren Werkstoffes bewirken.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

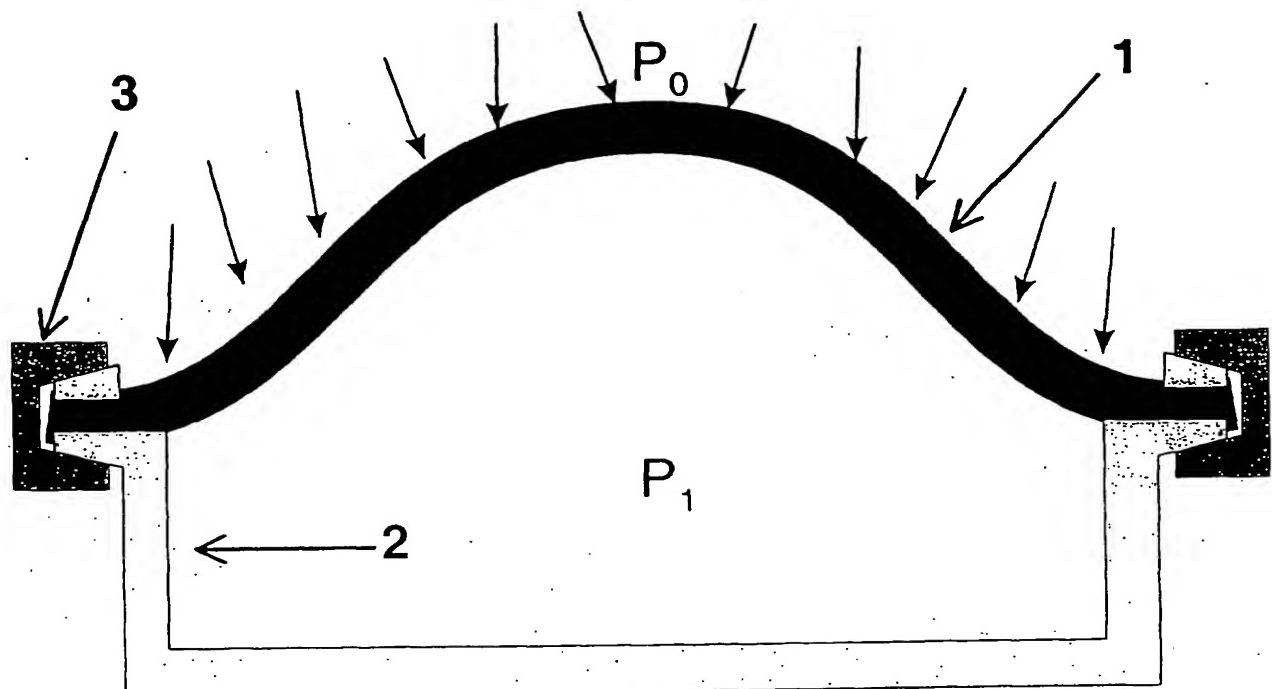


Fig. 1